

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-352608

(43)Date of publication of application : 16.12.2004

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B82B 3/00

(21)Application number : 2004-159946

(71)Applicant : SAMSUNG CORNING CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.2004

(72)Inventor : LEE EIKI
AN KEIHYOKU
TEI KYOTAKU
CHO SEOHYUN

(30)Priority

Priority number : 2003 200334041

Priority date : 28.05.2003

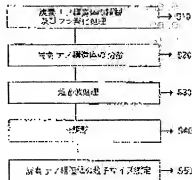
Priority country : KR

(54) METHOD FOR DISPERSING CARBON NANO-STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an improved method for dispersing a carbon nano-structure.

SOLUTION: The surface of the carbon nano-structure is fluorinated with a fluorine-containing gas and the fluorinated carbon nano-structure is dispersed in a solvent. The resultant carbon nano-structure dispersion is useful in various industrial fields.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-352608
(P2004-352608A)

(43) 公開日 平成16年12月16日 (2004.12.16)

(51) Int. Cl.⁷C O 1 B 31/02
B 8 2 B 3/00

F I

C O 1 B 31/02
B 8 2 B 3/00

I O I F

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-159946 (P2004-159946)
 (22) 出願日 平成16年5月28日 (2004.5.28)
 (31) 優先権主張番号 2003-034041
 (32) 優先日 平成15年5月28日 (2003.5.28)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 501379281
 三星コーニング株式会社
 大韓民国、京畿道 442-370、水原
 市八達区新洞 472番地
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

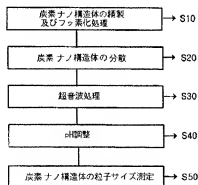
(54) 【発明の名称】 炭素ナノ構造体の分散方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素ナノ構造体を分散させるための改善された方法の提供。

【解決手段】 炭素ナノ構造体の表面をフッ素ガスでフッ素化処理し、フッ素化処理された炭素ナノ構造体を溶媒中に分散させる。本発明に従って得られた炭素ナノ構造体分散液は様々な産業分野において有用である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素ナノ構造体の表面を含フッ素ガスでフッ素化処理し、フッ素化処理された炭素ナノ構造体を溶媒中に分散させることを含む、炭素ナノ構造体の分散方法。

【請求項 2】

フッ素化処理が、 $-20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で行われることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

フッ素化処理された炭素ナノ構造体中の炭素に対するフッ素の原子比が $0.001 \sim 50:100$ であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

フッ素化処理前に炭素ナノ構造体を精製することをさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

精製過程が、炭素ナノ構造体を酸化性ガス雰囲気中で熱処理するか、無機強酸で処理することによって行われることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

溶媒が、蒸留水、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、デカンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 7】

溶媒が、界面活性剤、水溶性高分子およびこれらの混合物からなる群から選ばれる分散剤を含むことを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

界面活性剤が、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ブチルベンゼン硫酸ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、トリトン (Triton) X-100、塩化ベンズアルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

水溶性高分子が、アカシア、シクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、カルボキシルメチルセルロースおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

30

【請求項 10】

フッ素化処理された炭素ナノ構造体分散液に超音波処理をさらに行うことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

フッ素化処理された炭素ナノ構造体分散液の pH を $8 \sim 14$ の範囲に調節する段階を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 \sim 11 のいずれか 1 項の方法によって得られた炭素ナノ構造体分散液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素ナノ構造体 (carbon nano-structure) の表面をフッ素化する方式で溶媒中での炭素ナノ構造体の分散性を改善する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素ナノ繊維、フラーレン、炭素ナノチューブおよび炭素ナノホーンのような炭素ナノ構造体は、これらの優れた物理的、化学的および電気的特性によって、電磁波遮蔽、電子装置または無機-有機複合体などの様々な分野に用いられている。

50

【 0 0 0 3 】

しかし、このような炭素ナノ構造体は基質中に混入されると凝集し、そのユニークな特性が劣化する傾向にある。したがって、基質中で凝集しない分散性のよい炭素ナノ構造体を開発しようとする多くの試みがあった。

【 0 0 0 4 】

たとえば、界面活性剤を用いて炭素ナノチューブを溶媒中に分散する方法が開示されているが（特許文献 1 参照）、この方法では完全に分散された炭素ナノチューブ分散液が得られない。

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明者らは、炭素ナノ構造体を表面処理することによって、炭素ナノ構造体の分散性を改善させるための方法を開発することによって本発明を完成した。

【特許文献 1】 韓国特許公開第 2 0 0 2 - 7 7 5 0 6 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明の目的は、炭素ナノ構造体を溶媒中に個別的に分離させるのに効果的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一実施態様によって、本発明では、炭素ナノ構造体の表面を含フッ素ガスでフッ素化処理した後、フッ素化処理された炭素ナノ構造体を溶媒中に分散させることを含む、炭素ナノ構造体の分散方法が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、分散前にフッ素化処理された炭素ナノ構造体は均一な粒子サイズで溶媒中に分散できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に係る方法は、炭素ナノ構造体を分散前に予めフッ素化処理することの特徴とする。

【 0 0 1 0 】

図 1 に概略的に示すように、本発明の一実施態様によれば、炭素ナノ構造体を必要に応じて精製し、フッ素化処理（S10）した後、フッ素化処理された炭素ナノ構造体を溶媒に分散させる（S20）。任意に、フッ素化処理された炭素ナノ構造体分散液を超音波処理し（S30）、酸やアルカリ溶液を用いて分散液の pH を目的とする範囲に調節する（S40）。その後、本発明の分散方法によって得られた炭素ナノ構造体分散液の分散度を分析する（S50）。

【 0 0 1 1 】

具体的に、本発明の方法において、分散される炭素ナノ構造体としては、公知の合成法、たとえば、化学蒸着法（CVD）、アーク（arc）法、レーザ・アブレーション（laser ablation）などによって合成されたどのような種類の炭素ナノ構造体も用いられる。

【 0 0 1 2 】

このような炭素ナノ構造体は、場合に応じて公知の方法、たとえば、400～800℃の空気のような酸化ガス雰囲気中で熱処理するか、塩酸、硝酸、フッ酸または硫酸のような無機強酸で処理することによって、非晶質炭素または触媒金属を除去して精製してもよい。

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、精製されたか、または精製されていない炭素ナノ構造体を -20～500℃でフッ素ガスで処理する。前記フッ素ガスは、炭素に対するフッ素の原子比が 0、

0.01～50:100、好ましくは0.001～30:100、さらに好ましくは0.001～5:100の範囲の量で使用する。このようなフッ素化処理によって、フッ素基が炭素ナノ構造体の表面の一部を覆うことによって、溶液中で炭素ナノ構造体粒子の粒子間の相互作用を減少させて炭素ナノ構造体の凝集を抑制する。フッ素化処理された炭素ナノ構造体は個別粒子（単一壁炭素ナノチューブの場合、粒子サイズが1～3 nmである）として溶液中に分散され、炭素ナノ構造体自体のユニークな特徴が発揮できる。

【0014】

本発明において、マトリックスとして使用され得る溶媒の例としては、蒸留水、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、デカンまたはこれらの混合物がある。

【0015】

前記溶媒は、分散剤として任意に界面活性剤、水溶性高分子またはこれらの混合物を、溶媒に対して0.001～5、0重量%の量で含んでもよい。界面活性剤および水溶性高分子は、好ましくは1:0.8の重量比で混合してもよい。

【0016】

前記界面活性剤の例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ブチルベンゼン硫酸ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、トリトン（Triton）X-100、塩化ベンズアルコニウムまたはこれらの混合物がある。

【0017】

前記水溶性高分子の例としては、アカシア、シクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースまたはこれらの混合物がある。

【0018】

本発明の方法において、炭素ナノ構造体分散液の場合に応じて100～750 Wの超音波で10分～2時間処理して炭素ナノ構造体の分散を促進できる。

【0019】

さらに、場合に応じて、炭素ナノ構造体分散液に酸またはアルカリ溶液を添加して分散液のpHを8～14の範囲に調節することによって分散効果を高めることができる。

【0020】

（実施例）

以下、本発明を下記実施例によってさらに詳細に説明する。ただし、これらは本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲を制限しない。

【0021】

〔実施例1〕

通常のCVD方法で合成した単一壁炭素ナノチューブを、管状反応器を用いて400℃の温度で空気で酸化処理することによって精製した。精製された炭素ナノチューブをさらに0.1 barのフッ素ガス（F₂）の雰囲気下、40℃で30分間フッ素化処理した。フッ素化処理された炭素ナノチューブをクロロホルムに分散して炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0022】

〔比較例1〕

通常のアーク法で合成した単一壁炭素ナノチューブを管状反応器を用いて400℃の温度で空気で酸化処理することによって精製した。精製された炭素ナノチューブを実施例1のフッ素化処理工程を省略し、蒸留水に分散して炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0023】

〔比較例2〕

蒸留水に500 Wの超音波を30分間加えたことを除いては、比較例1と同様な方法で炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0024】

〔実施例2〕

実施例1に従ってフッ素化処理された炭素ナノチューブを0.01重量%のドデシルベ

10

20

40

50

ンゼン硫酸ナトリウム水溶液に分散し、これに 500 W の超音波を 30 分間加えて炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0025】

〔実施例 3〕

ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム水溶液の代わりに、カルボキシメチルセルロース水溶液 0.1 重量%を用いたことを除いては、前記実施例 2 と同様な方法で炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0026】

〔比較例 3〕

フッ素化処理された炭素ナノチューブの代わりに、フッ素化処理されていない炭素ナノチューブを用いたことを除いては、前記実施例 2 と同様な方法で炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0027】

〔実施例 4〕

単一壁炭素ナノチューブおよび蒸留水の代わりに、それぞれ多重壁炭素ナノチューブおよびイソプロピルアルコールを用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で炭素ナノチューブ分散液を得た。

【0028】

〔実験例 1〕炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布

前記比較例 1～3 および実施例 1～3 で得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を粒度分析計 (ELS-8000; 大塚電子株式会社製) を用いて測定した後、その結果をそれぞれ図 2～7 に示す。図 2～7 において、横軸は測定された炭素ナノチューブまたは炭素ナノチューブ束の直径を示し、縦軸は相対分布度を示す。

【0029】

図 2 は、前記比較例 1 に従って、フッ素化処理なしに精製工程のみを行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが 100～4,500 nm の広範囲なサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0030】

図 3 は、前記比較例 2 に従って、フッ素化処理なしに精製および超音波処理を行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが 100～1,000 nm と依然として広範囲なサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0031】

図 4 は、前記比較例 3 に従って、フッ素化処理なしに精製、界面活性剤および超音波処理を行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが単一壁炭素ナノチューブの場合よりも大きい 10～15 nm のサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0032】

図 5 は、前記実施例 1 に従って、精製およびフッ素化処理を行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが 1～2,5 nm のサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0033】

図 6 は、前記実施例 2 に従って、精製、フッ素化処理、界面活性剤および超音波処理を行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが 1～3 nm のサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0034】

図 7 は、前記実施例 3 に従って、精製、フッ素化処理、水溶性高分子および超音波処理を行うことによって得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図であって、炭素ナノチューブが 1.7～3 nm のサイズ範囲で分散されていることが分かる。

【0035】

このように、フッ素化処理された炭素ナノチューブは単一壁炭素ナノチューブの直径に相応する 3 nm 以下の均一な粒子サイズ範囲で分散できる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の一実施態様に従って炭素ナノ構造体を個別粒子状態に分散させる方法を概略的に示すフローチャートである。

【図2】比較例1で得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

【図3】比較例2で得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

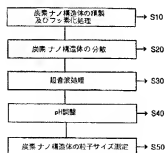
【図4】比較例3で得られた炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

【図5】本発明の実施例1に係る、フッ素化処理された炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

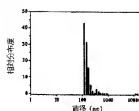
【図6】本発明の実施例2に係る、フッ素化処理された炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

【図7】本発明の実施例3に係る、フッ素化処理された炭素ナノチューブ分散液の粒子サイズ分布を示す図である。

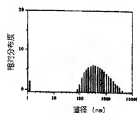
【図1】



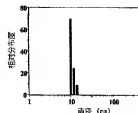
【図3】



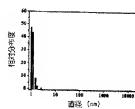
【図2】



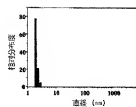
【図4】



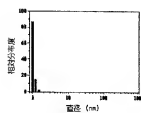
【图 5】



【图 7】



【图 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 李 永熙

大韓民国、京畿道 441-460 水原市勸善区金谷洞 243 番地東星アパートメント 103-1501

(72)発明者 安 啓▲ひよく▼

大韓民国、京畿道 440-824 水原市長安区栗田洞 170-58

(72)発明者 鄭 京澤

大韓民国、京畿道 441-390 水原市勸善区勸善洞 1298 番地常緑アパートメント 511-303

(72)発明者 趙 碩顯

大韓民国、ソウル特別市 143-769 広津区広壮洞現代 10 次パークビルアパートメント 1003-702

ドタム(参考) 4G146 AA11 AC03B AD22 AD28 AD37 BA04 CB13 CB22 CB32

【外国語明細書】

2004352608000001.pdf